

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10293394 A**

(43) Date of publication of application: **04 . 11 . 98**

(51) Int. Cl

G03F 7/00
B41M 1/00
C08F 2/50
C08L 29/04
G03F 7/027
G03F 7/033
G03F 7/11
// C09D 4/02

(21) Application number: **09353228**

(22) Date of filing: **22 . 12 . 97**

(30) Priority: **20 . 12 . 96 DE 96 19653603**

(71) Applicant: **BASF DRUCKSYST GMBH**

(72) Inventor: **STEBANI UWE DR**
LOERZER THOMAS DR
LEINENBACH ALFRED DR

(54) **RADIATION SENSITIVE MIXTURE, RADIATION SENSITIVE RELIEF-PRINTING FORM PLATE AND FORM PLATE MANUFACTURED USING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a form plate pertinent for the manufacture of a radiation sensitive relief-printing form plate, allowing development with pure water after exposure, having improved dimensional stability, a high ink transfer function and resistance against a crack, and ensuring good workability.

SOLUTION: A form plate to be used contains a water

soluble or water dispersing polymeric organic binder (a), a polymerizing acrylic acid or methacrylic acid compound (b) compatible with the binder (a) and a compound (c) having the capability of initiating the polymerization of the compound (b) on the action of activated radiation. Also, the binder (a) may be made to contain a vinyl alcohol unit and further contain a vinyl ester unit. Also, a free OH group contains polymers all derived from vinyl alcohol, as well as polymers having N-vinyl amine, N-vinyl amide unit, or a vinyl-N-heterocyclic compound unit.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-293394

(43) 公開日 平成10年(1998)11月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 F 7/00	5 0 2	G 0 3 F 7/00 5 0 2
B 4 1 M 1/00		B 4 1 M 1/00
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50
C 0 8 L 29/04		C 0 8 L 29/04 Z
G 0 3 F 7/027	5 0 2	G 0 3 F 7/027 5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-353228	(71) 出願人	597177873 ビーエーエスエフ ドルクズシステム、 ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテ ル、ハフツング BASF Drucksysteme G mbH ドイツ、70469、シュトゥットガルト (番地 なし)
(22) 出願日	平成9年(1997)12月22日	(72) 発明者	ウヴェ、シュテパニ ドイツ、55288、シュピースハイム、シュ ミートシュトラッセ、19
(31) 優先権主張番号	1 9 6 5 3 6 0 3 . 0	(74) 代理人	弁理士 田代 蒸治 (外1名)
(32) 優先日	1996年12月20日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感輻射線性混合物、感輻射線性凸版印刷版、及びそれから製造される凸版印刷版

(57) 【要約】

【課題】 特に感輻射線性凸版印刷版の製造に好適で、露光後純粋な水で現像することができ、改良された寸法安定性、優れたインク転写性、割れ難くそして良好な加工性を有する印刷版を製造することができる光重合性混合物を提供する。

【解決手段】 ビニルアルコール単位を含み、さらにビニルエステル単位を含んでも良く、且つ遊離OH基は全てビニルアルコールに由来するものである重合体、N-ビニラクトム単位；N-ビニルアミン或いはN-ビニルアミド単位、又はビニル-N-ヘテロ環化合物単位を有する重合体；上記重合体と相溶性の重合性アクリル酸又はメタクリル酸化合物、特にエステル又はアミド；及びアクリル酸又はメタクリル酸化合物の重合を、化学線の作用で開始させることができる重合開始剤を含む感輻射線性混合物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 水溶性又は水分散性高分子有機バイ
1 ンダ、b) 上記バインダと相溶性の重合性アクリル酸又
はメタクリル酸化合物、及びc) 化学線的作用で化合物
b) の重合を開始させることができる化合物、を含む感
輻射線性混合物であって、

上記バインダが、a₁) ビニルアルコール単位を含み、
さらにビニルエステル単位を含んでも良く、且つ遊
離OH基は全てビニルアルコールに由来するものである
重合体、及びa₂) N-ビニルラクタム単位、N-ビニ
ルアミン或いはN-ビニルアミド単位、又はビニル-N
-ヘテロ環化合物単位を有する重合体、を含むことを特
徴とする感輻射線性混合物。

【請求項2】 a₁) + a₂) の合計重量に対する百分
率で、10～50重量%の重合体a₁) 及び50～90
重量%の重合体a₂) を含む請求項1に記載の感輻射線
性混合物。

【請求項3】 重合性アクリル酸又はメタクリル酸化合
物が、アクリル酸或いはメタクリル酸のエステル、又は
アクリルアミド或いはメタクリルアミドである請求項1
10 に記載の感輻射線性混合物。

【請求項4】 a) + b) の合計重量に対する百分率
で、40～95重量%のバインダa) 及び5～60重量
%のアクリル酸又はメタクリル酸化合物b) を含む請求
項1に記載の感輻射線性混合物。

【請求項5】 少なくとも50重量%の重合性アクリル
酸又はメタクリル酸化合物が、分子中に2個以上の重合
性基を有する請求項1に記載の感輻射線性混合物。

【請求項6】 不揮発分重量に対して、0.05～1.0
%の重合開始剤c) 含む請求項1に記載の感輻射線性混
30 合物。

【請求項7】 ビニルアルコール単位を含む重合体a
₁) が、部分加水分解酢酸ビニル重合体である請求項1
に記載の感輻射線性混合物。

【請求項8】 重合体a₁) のビニルアルコール単位の一
部が、アクリル酸又はメタクリル酸でエステル化され
ている請求項1に記載の感輻射線性混合物。

【請求項9】 重合体a₂) が、ビニルピロリドン、ビ
ニルイミダゾール、ビニルイミダゾリン、ビニルオキサ
ゾール、ビニルオキサゾリン又はビニルホルムアミドの
40 単独重合体又は共重合体である請求項1に記載の感輻
射線性混合物。

【請求項10】 寸法安定性が良好な基板及び請求項1
～9のいずれかに記載の混合物から構成された感輻射線
性層を有する感輻射線性凸版印刷版。

【請求項11】 感輻射線性層上に水溶性又は水分散性
の透明剝離層を有する請求項10に記載の感輻射線性凸
版印刷版。

【請求項12】 表面に除去可能な被覆シートを有する
請求項10又は11に記載の感輻射線性凸版印刷版。

【請求項13】 請求項10～12のいずれかに記載の
感輻射線性凸版印刷版を、化学線に画像様に暴露し、所
望により被覆シートを暴露前又は後に除去し、次いで感
輻射線性層の非暴露部分を、所望により透明剝離層と共
に、水又は水性溶液で洗浄除去することを特徴とする凸
版印刷版の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感輻射線性混合
物、特に主成分として、下記のa)～c)を含む感光性
混合物に関する：a) 水溶性又は水分散性高分子有機バ
10 インダ、b) 上記バインダと相溶性のある重合性アクリ
ル酸又はメタクリル酸化合物、及びc) 活性輻射線の作
用で化合物b) の重合を開始させることができる化合
物。さらに本発明は、寸法安定性を有する基板及び感輻
射線性混合物の層を有する感輻射線性凸版(letterpres
s) 或いはレリーフ印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】上記一般的なタイプの混合物の感輻射線
20 性層を含む印刷版は知られている。

【0003】US-A4361640には、バインダと
してメチルメタクリレート/ブチルメタクリレート/メ
タクリル酸三元共重合体、ポリアミド及びビニルピロリ
ドン/酢酸ビニル共重合体の反応生成物、さらに重合性
化合物及び光開始剤を含む光重合性混合物が記載され、
そしてこの混合物が凸版印刷版の製造に好適であること
が記載されている。しかしながら、これらの混合物は純
粋な水で現像することができない。

【0004】DE-A2846647には、バインダと
30 して、N-ビニルピロリドン単位を有する重合体、及び
ビニルアルコール重合体とエチレンオキシドとの反応生
成物を含む印刷版製造用光重合性混合物が記載されてい
る。これらの混合物から得られる印刷版は、寸法安定性
が不十分で、多くの目的に適さない。

【0005】JP-A60/101531には、水溶性
高分子バインダ(例、ポリビニルアルコール、ポリビニ
ルエーテル、ヒドロキシアルキルセルロース、ポリエチ
レンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル
酸、アクリル酸或いはメタクリル酸とポリグリセロール
とのエステル又はエーテル、又は重合性化合物としてN
-アルコキシ(メタ)アクリルアミドの反応生成物、及び
光重合開始剤を含む印刷版製造用光重合性混合物が記
載されている。これらの混合物を用いて得られる印刷版
は、寸法安定性が充分とは言えず、多くの目的に適さ
ず、またシャドー用スクリーン目の深さが小さい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感輻
射線性凸版印刷版の製造に好適で、露光後純粋な水で現
像することができ、改良された寸法安定性、優れたイン
ク転写性、割れ難くそして良好な加工性を有する印刷版

を製造することができる輻射線重合性（特に光重合性）混合物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的は、a) 水溶性又は水分散性高分子有機バインダ、b) 上記バインダと相溶性の重合性アクリル酸又はメタクリル酸化合物、及びc) 活性輻射線の作用で化合物b)の重合を開始させることができる化合物、を含む印刷版、特に凸版印刷版の製造に好適な感放射線性又は感光性混合物により達成されることを見出した。

【0008】新規な混合物において、上記バインダは、a₁) ビニルアルコール単位を含み、さらにビニルエステル単位を含んでも良く、且つ遊離OH基は全てビニルアルコールに由来するものである重合体、及びa₂) N-ビニルラクタム単位、N-ビニルアミン或いはN-ビニルアミド単位、又はビニル-N-ヘテロ環化合物単位を有する重合体、を含んでいる。

【0009】本発明によれば、寸法安定性を有する基板及び上記規定された感放射線性混合物から構成された感放射線性層を有する感放射線性凸版印刷版も提案する。

【0010】新規な凸版印刷版は、感放射線性層の上に、水溶性又は水分散性の透明剥離層を有しても良く、所望によりこの層上、或いは感放射線性層上に除去可能な被覆シートを有しても良い。

【0011】本発明によれば、上記特性を有する感放射線性凸版印刷版を、活性輻射線に画像様に暴露（露光）し、所望により被覆シートを暴露前又は後に除去し、次いで感放射線性層の非暴露（非露光）部分を、所望により透明剥離層と共に、水又は水性溶液で洗浄除去することを特徴とする凸版印刷版の製造方法を最後に提案する。

【0012】上記目的のために、感放射線性とは、化学線、即ち化学的に有効な輻射線により永久的に変化する性質（特に溶解性）を有するものであれば、いずれの混合物或いは層も意味すると理解される。短波可視光或いは長波紫外線をこのような輻射線として使用することが好ましい。勿論、より高エネルギーの輻射線でも、例えば短波UV光（短波紫外線）、電子線、X-線或いはγ-線、又は適当な増感を伴う長波光も適当である。レーザー光線も使用できる。

【0013】

【発明の実施の形態】新規混合物の主要な特徴は、2種の高分子バインダa₁及びa₂)を含んでいる点である。この2種のバインダとしては、a₁) + a₂)の合計重量に対する百分率で、10～50重量%、特に15～45重量%の重合体a₁)及び50～90重量%、特に55～85重量%の重合体a₂)が存在することが好ましい。バインダの合計量は、一般にa) + b)の量に対して、40～95重量%、好ましくは50～90重量%の範囲である。

【0014】ビニルアルコール単位を含む重合体a₁)は、好ましくは完全或いは部分加水分解ポリビニルエステル、特にポリ酢酸ビニルである。ビニルアルコールのOH基の一部は、順に重合性（メタ）アクリル酸基でエステル化されたものでも良く、これにより重合体も同時に重合性或いは架橋可能な化合物の機能を有するようになり、そして低分子の重合性化合物b)と共に反応して露光で架橋した不溶生成物を形成することができる。重合体a₁)の適用性について本質的なものとは、それが、混合物の要求される水溶性を保証するために、ビニルアルコール単位を充分に含み、そして所望により、オキシアルキレンを含むことである。それは窒素原子を有する単位は含まない。

【0015】重合体a₂)は、窒素原子を含む側鎖基を有するビニル重合体である。この重合体を構成することができるモノマー単位としては、N-ビニルラクタム（例、N-ビニルピロリドン又はN-ビニルカプロラクタム）の単位、N-ビニルアミド（例、N-ビニルホルムアミド又はN-ビニルアセトアミド）の単位、ビニルヘテロ環化合物（例、N-又はC-ビニルイミダゾール、-オキサゾール、-イミダゾリン又は-オキサゾリン）の単位、N-ビニルアミン（例、N-ビニルアミン、N-ビニルアンモニウムクロリド、N-ビニル-N-アルキルアミン等）を挙げることができる。

【0016】ヘテロ環或いはラクタムの側鎖基もまた、例えば、アルキル、アリール、ヒドロキシアルキル又はヒドロシアリールで置換されていても良い。重合体a₂は、上述のモノマーの単独重合体でも共重合体でもよく、そしてコモノマーとしてビニルエステル、ビニルアルコール或いは（メタ）アクリロニトリル単位を、比較的少量、即ち20モル%まで、特に10モル%以下の量で含んでも良い。

【0017】重合性（メタ）アクリル酸誘導体として、光重合性混合物の製造に公知の化合物及び通常使用される化合物が本来適当である。分子中に少なくとも2個の重合性（メタ）アクリロイル基を有する化合物が好ましい。少なくとも50重量%のアクリル酸又はメタクリル酸化合物b)が、分子中に2個以上の重合性基を有することが有利である。多くの場合、分子中に少なくとも1個の遊離OH基を有する成分を使用するのが有利である。特に好適な重合性（メタ）アクリル酸誘導体は、一価又は多価の脂肪族或いは芳香族脂肪族アルコールとそのエステルが好ましい。

【0018】エポキシドと二価又は多価アルコールとの反応により形成される低分子量或いはオリゴマーのヒドロキシ化合物を、特に有利に使用することができる。混合物は、上記エポキシド反応生成物のエステルを、5～100重量%、特に50～90重量%の量で含み、他のヒドロキシ化合物とのエステルを0～95重量%、特に10～50重量%の量で含むことが好ましい（但し、百

分率は重合性化合物b)の合計重量に対するもの)。

【0019】好適な重合性化合物の例として、炭素原子数1~20のアルカノールの(メタ)アクリル酸エステル(例、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート又はベンジル(メタ)アクリレート)、炭素原子数2~20の多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル(例、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、3-メチルペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,1,1-トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジ、トリ、及びテトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート又はペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート;及びさらにプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートモノメチルエーテル、2-ジエチルアミノエチルアクリレート、1モルのグリセロール、1モルのエピクロールヒドリン及び3モルのアクリル酸の反応生成物、グリシジルメタクリレート及びビスフェノールAのジグリシジルエーテルアクリレートを挙げることができる。

【0020】アクリルアミド及びメタクリルアミドの誘導体、例えば、そのN-メチロール誘導体と一価又は多価アルコール(例、エチレングリコール、グリセロール、1,1,1-トリメチロールプロパン又はオリゴマー或いは高分子のエチレンオキシド誘導体)とのエーテルも好適である。

【0021】バインダーとしてポリビニルアルコールを使用する場合、これらは特に適当である。エポキシド

(メタ)アクリレート及びウレタン(メタ)アクリレートも好適である。これらは、例えばビスフェノールAジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸との反応により、或いはジイソシアネートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとの反応により得ることができ、そしてこれらの反応の際所望によりヒドロキシル含有ポリエステル又はポリエーテルを使用しても良い。さらに使用しても良い化合物としては、アクリル酸或いはメタクリル酸のエステル、特に低い蒸気圧有するもの、及び相溶化剤、例えばヒドロキシル、アミド或いはスルホアミド基、で変性されたもの、を挙げることができる。上述のエチレン性不飽和化合物の混合物も使用することができる。重合性エチレン性不飽和化合物b)は、感輻射線性

層中に、バインダa)及び重合性化合物b)の合計量に対して、5~60重量%、好ましくは10~50重量%の範囲で存在することができる。

【0022】好適な光開始剤又は光開始剤系c)としては、感光性記録材料に一般に使用されるもの、例えば、ベンゾイン、ベンゾイン誘導体、炭素原子数1~6の直鎖或いは分岐一価アルコールのベンゾインエーテル

(例、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル又はベンゾインイソブチルエーテル)等のフリーラジカル発生光開始剤;ベンジルジメチルケタール或いはベンジル-1-メチル-1-エチルケタール等の対称或いは非対称置換ベンジルケタール;

2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、エチル2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート、或いはDE-A2909992のアシルジアリルホスフィンオキシド等のジアリルホスフィン;ジアシルホスフィンオキシド;又はエチルアントラキノン、ベンゾアントラキノン、ベンゾフェノン或いは4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等の置換又は非置換キノンを挙げることができる。

【0023】これらは、単独で使用しても、互いの混合物として使用しても、或いは補助開始剤(coinitiator)

、例えば、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとエチルアントラキノン、トリフェニルホスフィンとベンゾインメチルエーテル、4級アミンとジアシルホスフィン、或いはベンジルジメチルケタールとアシルジアリルホスフィン、と組み合わせて使用することもできる。

【0024】光開始剤は、感輻射線性混合物中に、通常0.1~10重量%、好ましくは0.2~5重量%含まれている。

【0025】高分子バインダ、それと相溶性のある重合性化合物、及び光開始剤に加えて、感輻射線性混合物は、さらに助剤及び添加剤を含んでも良く、例えば、感輻射線性混合物の全重量に対して0.001~2重量%の熱重合防止剤(光開始剤が吸収する化学線範囲で明確な自己吸収を持たないもの)を添加しても良い。熱重合防止剤の例としては、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ヒドロキノ、p-メトキシフェノール、β-ナフトール、フェノチアジン、ピリジン、ニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン或いはクロラニル;チアジン色素(例、チオニンブルーG(C.I.52025)、メチレンブルー(C.I.52015)、或いはトルイジンプルー(C.I.52040));又はN-ニトロソアミン(例、N-ニトロソジフェニルアミン);又はその塩(例、N-ニトロソシクロヘキシルヒドロキシルアミンのカリウム塩、カルシウム塩或いはア

ルミニウム塩)を挙げることができる。

【0026】適当な色素(染料)、顔料又はフォトクロミズムの添加剤も、新規な感輻射線性混合物に、0.0001~2重量%の量で添加しても良い。これらは、露光性、露光結果の直接的な監視、或いは美化の目的等を調整するために使用される。これらの添加剤の選択及び使用量は、それらが、阻害剤が妨げるように混合物の重合を妨げないように予め設定される。例えば、可溶性フェナジニウム、フェノキサジニウム、アクリジニウム及びフェノチアジニウム色素(例、ニュートラルレッド(C. I. 50040)、サフラニンT(C. I. 50240)、ローダミンブルー、ローダミンDの塩又はアミド(ベシックバイオレット10; C. I. 45170)、メチレンブルーB(C. I. 52015)、チオニンブルーG(C. I. 52025)、又はアクリジンオレンジ(C. I. 46005)、またソルベントブラック3(C. I. 26150)が好適である。これらの色素は、化学線の無いときは色素を還元しないで、露光時の励起電子状態で色素を還元することができる充分な量の還元剤と共に使用しても良い。

【0027】このような穏和な還元剤の例としては、アスコルビン酸、アネトール、チオウレア(例、ジエチルアリルチオウレア、特にN-アリルチオウレア)、及びヒドロキシルアミン誘導体(例、特に、N-ニトロソシクロヘキシルヒドロキシルアミン、好ましくはそのカリウム塩、カルシウム塩及びアルミニウム塩)を挙げることができる。前述のように、後者は熱重合防止剤としても同時に働くことができる。還元剤は、一般に、0.005~5重量%の量で添加することができ、また色素の量の3~10倍の添加が多くの場合有用であると確認されている。

【0028】個々の成分から感輻射線性混合物の製造は、成分を公知の混合方法で混合することによる従来の方法で行うことができ、この混合物を処理して感輻射線性層を公知の方法(例、溶液の流延、カレンダーリング或いは押し出し成形)で形成することができる。また、上記方法は、適当な手法で互いに組み合わせることも可能である。その層厚は0.1~2mmの範囲が有利であり、特に0.2~1mmの範囲が有利である。

【0029】新規な凸版印刷版の場合、感輻射線性層は、所望により接着促進層を介して、寸法安定性が良好な基板に設けられる。好適な寸法安定性が良好な基板の例としては、シート、フィルム、及び円錐形及び円筒形のスリーブを挙げることができ、その材料としてはスチール、アルミニウム、銅及びニッケル等の金属; ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド及びポリカーボネート等のプラスチック; 所望により織布、不織布(例、ガラス繊維布)、そしてガラス繊維及びプラスチックからなる複合材料を挙げることができる。

【0030】使用される接着促進層は、特に、ポリウレタン接着膜、例えば、DE-A-3045516の層及びポリイソシアネート架橋ポリエーテル又はポリエステル層であり、層厚は0.5~50 μ m、特に2~30 μ mの範囲が好ましい。

【0031】表面層は、基板と離れて面する接着促進層側に設けても良い。その層厚は、一般に0.1~50 μ m、特に1~10 μ mの範囲が好ましい。表面層は、例えば、部分加水分解(例えば80%程度まで)ポリビニルエステル、フェニルグリセリルエーテルモノアクリレート及びグリオキサールの希薄水溶液又はアルコール溶液から、乾燥し、焼き付けることにより得ることができる。

【0032】水溶性又は水分散性重合体からなる剥離層は、感輻射線性層上に設けても良く、そして水又は水/アルコール媒体で現像することができる下の光重合性層は粘着性であるため、写真ネガを表面においたとき空気が完全に除去されず、その結果露光時に真空が達成されない時、或いはネガがもはや層表面からきれいに除去することができない時等には表面層が必要となる。

【0033】光重合性層は、保護フィルムにより機械的損傷から保護することができる。保護フィルムは、光重合性層又は剥離層上に設けられる(比較、例えばUllmans Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A13, page 629)。

【0034】新規な凸版印刷版の現像のため、化学線により架橋可能な層をフォトポリマー印刷版に通常使用されるUV光源(主発光波長範囲: 320~400nm)に暴露され得る。光源の例としては、フィリップスTL10R40W、あるいはBAS F[®] ニロプリント40W BL366を挙げることができる。80×107のニロプリント露光ユニットには、例えばこの種の18ハイパワーUV蛍光灯が装備されている。

【0035】フォトポリマー印刷版の非露光(暴露)部分の洗浄除去、洗浄及び予備乾燥が、この目的のために市販されている除去システムを用いて行うことができる。例えば、[®] ニロプリント除去システムDW85は、摩擦除去原理に従って作動する。乾燥は、それから連続乾燥機(例、[®] ニロプリントDT85連続乾燥機)内で行うことができる。

【0036】下記の実施例における感輻射線性或いは感光性混合物の製造は、それぞれ同様に行われ、実施例1に詳細に記載されている。得られる印刷版の露光(暴露)及び現像は、それぞれ同様に行われ、実施例1に詳細に記載されている。露光、現像された印刷版の評価は、立体顕微鏡及び画像分析機により光学的に行われた。

【0037】

【実施例】

【実施例1】50重量部の部分加水分解ポリ酢酸ビニル

(加水分解度：88モル%、平均分子量：30000)を、40重量部のメチレンクロリド中に懸濁させ、そして60重量部のメタクリル酸無水物を加えた。不均一反応混合物を60℃で20時間攪拌し、その後反応生成物を分離し、乾燥した。得られた重合体はメタクリロイ基を15%含んでいた。

【0038】27重量部の上記のメタクリロイル側鎖基を有する重合体及び35重量部の50%のN-ビニルピロリドン及び50%のN-ビニルイミダゾールの共重合体(K値：17)を、均一溶液を形成するまで、85℃で、70：30の水／n-プロパノール混合物中で攪拌した。その後、34重量部の1,4-ビス(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ブタン、3重量部のベンジルジメチルケタール、0.2重量部のN-ニトロシクロヘキシルヒドロキシルアミン及び0.005重量部のサフラニンT(C.I.50240)を加え、均一溶液を形成するまで、85℃で攪拌した。この溶液を希釈して、上記と同じ水／n-プロパノール混合物で約40%の固形分にした。それからこの溶液を、二軸延伸及び熱固定ポリエチレンテレフタレート120μm厚のフィルム上に流延し、乾燥後、800μm厚の感光性層を得た。

【0039】ポリイソシアネート架橋ポリエーテルからなるポリウレタン接着膜が被覆された250μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルムを、上記感光性層と重ね合わせ、得られた合計膜厚1050μmの感光性印刷版を、乾燥オープンにて60℃で3時間乾燥した。感光性印刷版を、市販のUV真空露光装置(サイズ：80×107cm)内で、テストネガを介して露光し、市販の除去装置で水で現像した。得られた直ぐに印刷可能な可撓性凸版印刷版は、優れた寸法安定性及び良好なシャドー用スクリーン目の深さを有し、良好なコントラストの印刷物を与えるものであった。

【0040】上記印刷版を用いて印刷テストをしたところ、良好なコントラストの印刷物が得られ、20000部の印刷物には、割れ或いは品質の低下が見られなかった。光学評価及び寸法安定性テストの結果を表1に示す。

【0041】[実施例2]感光性混合物を、N-ビニルピロリドン／N-ビニルイミダゾールの共重合体の代わりに、同量のN-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタム(50：50)の共重合体(K値：65)を用いた以外は、実施例1と同様に製造した。得られた印刷版は、優れた寸法安定性及び良好なシャドー用スクリーン目の深さを有し、同時に露光時間も短縮された。上記印刷版を用いて印刷テストをしたところ、25000部の良好なコントラストの印刷物が得られ、割れ或いは品質の低下が見られなかった。光学評価及び寸法安定性テストの結果をまとめて表1に示す。

【0042】[実施例3]感光性混合物を、N-ビニル

ピロリドン／N-ビニルイミダゾールの共重合体の代わりに、同量のN-ビニルピロリドン、ビニルアルコール及び酢酸ビニル(60：28：12)の三元共重合体

(K値：65)を用いた以外は、実施例1と同様に製造した。得られた印刷版は、優れた寸法安定性及び優れたシャドー用スクリーン目の深さを有するものであった。上記印刷版を用いて印刷テストをしたところ、30000部の良好なコントラストの印刷物が得られ、割れ或いは品質の低下が見られなかった。光学評価及び寸法安定性テストの結果をまとめて表1に示す。

【0043】[実施例4]感光性混合物を、N-ビニルピロリドン／N-ビニルイミダゾールの共重合体の代わりに、同量のポリビニルカプロラクタムを用いた以外は、実施例1と同様に製造した。得られた印刷版は、優れた寸法安定性及び優れたシャドー用スクリーン目の深さを有するものであった。上記印刷版を用いて印刷テストをしたところ、20000部の間違いエラーの無い、良好なコントラストの印刷物が得られ、割れ或いは品質の低下が見られなかった。光学評価及び寸法安定性テストの結果を表1に示す。

【0044】[比較例1](V1)

感光性混合物を、72重量部の実施例1に記載のメタクリロイル側鎖基を有する重合体のみのバインダを使用した以外は、実施例1と同様に製造した。得られた印刷版は、硬く、可撓性の無い印刷版で、寸法安定性が悪く、シャドー用スクリーン目の深さが小さかった。上記印刷版を用いて印刷テストをしたところ、印刷物の画像は不明瞭であり、わずか50000部の印刷後に最初の割れが発生した。光学評価及び寸法安定性テストの結果を表1に示す。

【0045】[比較例2](V2)

感光性混合物を、N-ビニルピロリドン／N-ビニルイミダゾールの共重合体の代わりに、同量の酢酸ビニル／エチレンオキシド共重合体を使用した以外は、実施例1と同様に製造した。得られた印刷版は、可撓性の印刷版であるが、寸法安定性が悪いものであった。上記印刷版を用いて印刷テストをしたところ、印刷物の画像は、新規印刷版に比べて劣った線のあまりに太いものであった。光学評価及び寸法安定性テストの結果を表1に示す。

【0046】寸法安定性を評価するために、各印刷版の20×20cm片を均一に露光し、洗浄除去(現像)した。露光印刷版を、25℃及び種々の相対湿度の条件のキャビネットに貯蔵した。相対湿度として、20%、30%、40%、50%及び60%が順に選ばれた。大気湿度、及び露光、現像版との間で平衡が確立されることを保証するため、版をそれぞれ、各大気湿度中で2日間貯蔵した。露光、現像版の試験片の平面性を、その寸法安定性の基準として角において測定し、そして評価の物差しとして採用した：支持表面から各角の最大高さが0

～10mmの時極めて良好(++)、最大高さが11～
20mmの時良好(+)、最大高さが21～30mmの
時劣(－)、最大高さが30mmを超える時極めて劣*

*る(－)とした。

【0047】

【表1】

表1

実施例	重合体 a ₁	重合体 a ₂	露光時間 (2%スクリーン) [分]	洗浄除去時間 [分]	シャドー用 50%スクリーン目 の深さ [μm]	印刷物の 広がり [%]	寸法安定性
1	酢酸ビニル/ビニル アルコール/ビニルメタ クリレート共重合体	ビニルピロリドン/ ビニルイミダゾール 共重合体	2	1	33	-16.3	++
2	*	ビニルピロリドン/ ビニルカプロラクタム 共重合体	1	1	28	-5.6	++
3	*	ビニルピロリドン/ビニル アルコール/酢酸ビニル 三元共重合体	2	1	35	-4.7	++
4	*	ビニルカプロラクタム重合体	2	2	27	1.9	+
V1	*	—	2	1	15	2.5	—
V2	*	ビニルアルコール/エチレン オキシド共重合体	2	1	27	6.3	—

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

G 0 3 F 7/033

7/11

5 0 1

// C 0 9 D 4/02

(72) 発明者 トーマス、レルツァー
ドイツ、76829、ランダウ、アム、シュレ
セル、14

F I

G 0 3 F 7/033

7/11

5 0 1

C 0 9 D 4/02

(72) 発明者 アルフレート、ライネンバッハ
ドイツ、67161、ゲンハイム、ガルテンヴ
ェーク、3